

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-060275

(43)Date of publication of application : 03.03.1998

(51)Int.Cl.

C08L 79/08  
C08K 5/04  
C09K 19/56  
G02F 1/1337

(21)Application number : 08-231381

(71)Applicant : JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO  
LTD

(22)Date of filing : 13.08.1996

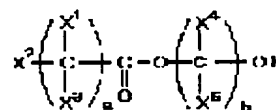
(72)Inventor : NISHIKAWA MICHINORI  
MUTSUKA YASUAKI  
YAMAMOTO KEIICHI  
MATSUKI YASUO

## (54) LIQUID CRYSTAL ORIENTING AGENT

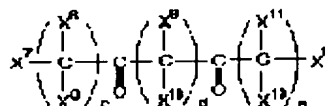
## (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a liquid crystal orienting agent, comprising a solution containing a specific polyamic acid, etc., and the first and the second solvents, good in liquid crystal orienting properties and capable of providing a liquid crystal oriented film producing excellent afterimage characteristics in liquid crystal display element and excellent in coating film uniformity and preservation stability at the time of printing.

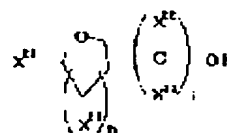
**SOLUTION:** This liquid crystal orienting agent comprises a solution containing (A) at least one polymer selected from the group consisting of a polyamic acid obtained by reacting a tetracarboxylic dianhydride with a diamine compound and an imidated polymer having a structure prepared by cyclodehydrating the polyamide acid, (B) the first at least one solvent selected from N-alkyl-2-pyrrolidones, lactones and dialkylimidazolidinones and (C) the second at least one solvent selected from the group consisting of solvents such as formulae I to III [X1 to X12 and X20 to X23 are each H, a halogen, OH, a 1-4C alkyl, phenyl, etc.; (a) to (e), (h) and (i) are each 1-5], etc., and is excellent in preservation stability.



I



II



III

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

10.09.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-60275

(43) 公開日 平成10年(1998) 3月3日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 79/08	L R B		C 0 8 L 79/08	L R B
C 0 8 K 5/04			C 0 8 K 5/04	
C 0 9 K 19/56			C 0 9 K 19/56	
G 0 2 F 1/1337	5 2 5		G 0 2 F 1/1337	5 2 5

審査請求 未請求 請求項の数 1 F D (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願平8-231381

(22) 出願日 平成8年(1996) 8月13日

(71) 出願人 000004178

ジェイエスアール株式会社  
東京都中央区築地2丁目11番24号

(72) 発明者 西川 通則

東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合  
成ゴム株式会社内

(72) 発明者 六鹿 泰顕

東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合  
成ゴム株式会社内

(72) 発明者 山本 圭一

東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合  
成ゴム株式会社内

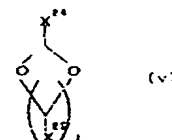
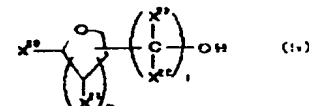
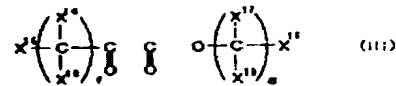
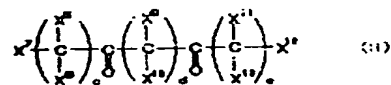
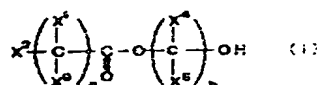
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 液晶配向剤

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 液晶配向性が良好で、液晶表示素子に優れた残像特性をもたらす液晶配向膜を与え、印刷時の塗膜均一性と保存安定性に優れた液晶配向剤を提供する。

【解決手段】 テトラカルボン酸二無水物とジアミン化合物とを反応させて得るポリアミック酸およびポリアミック酸を脱水閉環して得る構造を有するイミド化重合体から選ばれる1種以上の重合体と、N-アルキル-2-ピロリドン類、ラクトン類およびジアルキルイミダゾリジノン類から選ばれる1種以上の第1の溶剤と、一般式 i ~ v の第2の溶剤とを含有する溶液からなる液晶配向剤。



(X<sup>1</sup> ~ X<sup>25</sup>は水素、ハロゲン、水酸基、C 1 ~ 4 のアルキル基、C 1 ~ 4 のアルコキシル基またはフェニル基を示し、複数存在する X<sup>1</sup> ~ X<sup>25</sup>は同一でも異なってもよく、a ~ j は 1 ~ 5 の整数を示す。)

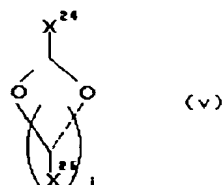
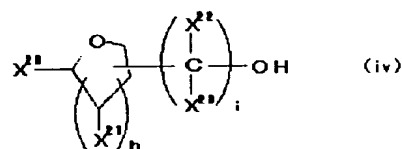
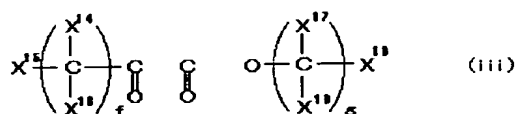
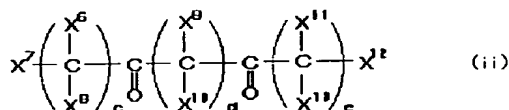
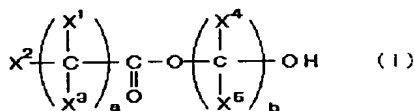
【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (A) テトラカルボン酸二無水物とジアミン化合物とを反応させて得られるポリアミック酸およびポリアミック酸を脱水閉環して得られる構造を有するイミド化重合体よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種

の重合体、(B) N-アルキル-2-ピロリドン類、ラクトン類およびジアルキルイミダゾリジノン類よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種の第 1 の溶剤および

(C) 下記式 (i) ~ (v)

【化 1】



(式中、 $X^1 \sim X^{25}$ は、水素原子、ハロゲン原子、水酸基、炭素数 1~4 のアルキル基、炭素数 1~4 のアルコキシ基またはフェニル基を示し、複数存在する  $X^1 \sim X^{25}$ は、それぞれ同一でも異なってもよく、 $a \sim j$ は、1~5 の整数を示す。) で表される溶剤よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種の第 2 の溶剤とを含有してなる溶液からなることを特徴とする液晶配向剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、液晶表示素子の液晶配向膜を形成するために用いられる液晶配向剤に関する。さらに詳しくは、液晶配向性が良好であり、かつ液晶表示素子に優れた残像特性をもたらす液晶配向膜を与え、しかも印刷時の塗膜均一性および保存安定性に優れた液晶配向剤に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、透明導電膜を介して液晶配向膜が表面に形成されている 2 枚の基板の間に、正の誘電異方性を有するネマチック型液晶の層を形成してサンドイッチ構造のセルとし、前記液晶分子の長軸が一方の基板から他方の基板に向かって連続的に 90 度捻れるようにした TN (Twisted Nematic) 型液晶セルを有する TN 型表示素子が知られている。この TN 型表示素子などの液晶表示素子における液晶の配向は、通常、ラビング処理により液晶分子の配向能が付与された液晶配向膜により実現される。ここに、液晶表示素子を構成する液晶配向膜の材料としては、従来より、ポリイミド、ポリアミド

およびポリエステルなどの樹脂が知られている。特にポリイミドは、耐熱性、液晶との親和性、機械的強度などに優れているため多くの液晶表示素子に使用されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、従来知られているポリアミック酸やそれを脱水閉環したイミド系重合体を含有する液晶配向剤を用いて液晶表示素子などを作製した場合、液晶表示素子の残留電圧が大きいため残像が生じてしまったり、印刷時の膜厚ムラが ±50 Å と大きかったり、液晶表示素子の表示特性が劣るといような問題を有している。また、液晶配向剤溶液の保存中に溶液の粘度変化が生じ、印刷時に膜厚のバラツキを生じてしまうという問題を有している。

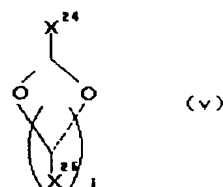
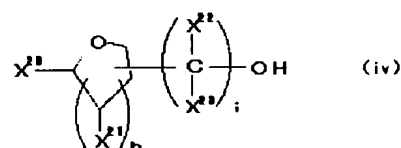
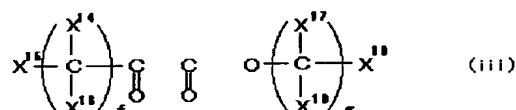
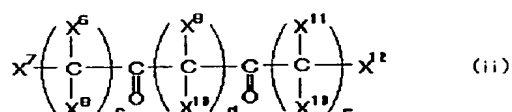
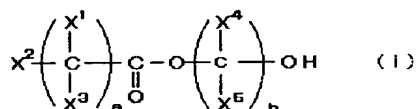
【0004】 本発明は、以上のような事情に鑑みてなされたものであって、本発明の第 1 の目的は、ラビング処理によって液晶分子の配向能が確実に付与され、優れた液晶配向性を有する液晶配向膜を備えた液晶表示素子を与えることができる液晶配向剤を提供することにある。本発明の第 2 の目的は、残像特性に優れた液晶表示素子のための液晶配向膜を与える液晶配向剤を提供することにある。本発明の第 3 の目的は、印刷時の塗膜均一性に優れ、表示特性および電気特性に優れた液晶表示素子を構成することができる液晶配向剤を提供することにある。本発明の第 4 の目的は、保存安定性に優れた液晶配向剤を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、本発明の上記目的は、下記の液晶配向剤により達成される。

(A) テトラカルボン酸二無水物（以下、「化合物 (I)」とする）とジアミン化合物（以下、「化合物 (II)」とする）とを反応させて得られるポリアミッ

重合体（以下、「特定重合体 (II)」とする）よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種の重合体、(B) N-アルキル-2-ピロリドン類、ラクトン類およびジアルキルイミダゾリジノン類よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種の第 1 の溶剤および (C) 下記式 (i) ~ (v) 【0006】  
【化 2】



【0007】（式中、 $X^1 \sim X^{25}$ は、水素原子、ハロゲン原子、水酸基、炭素数 1~4 のアルキル基、炭素数 1~4 のアルコキシ基またはフェニル基を示し、複数存在する  $X^1 \sim X^{25}$ は、それぞれ同一でも異なってもよく、 $a \sim j$ は、1~5 の整数を示す。）

【0008】で表される溶剤よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種の第 2 の溶剤とを含有してなる溶液からなることを特徴とする液晶配向剤。

【0009】以下、本発明についてその詳細を説明する。本発明で用いられる液晶配向剤は、化合物 (I) と化合物 (II) とを反応させることにより得られる特定重合体 (I) および/または特定重合体 (II) よりなるものである。

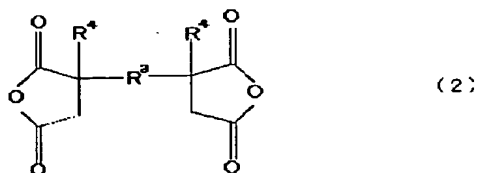
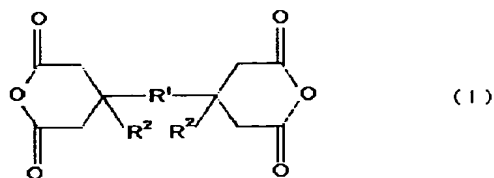
【0010】＜化合物 (I)＞化合物 (I) は、テトラカルボン酸二無水物であり、例えばブタンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、1, 2-ジメチル-1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、1, 3-ジメチル-1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、1, 3-ジクロロ-1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4-テトラメチル-1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4-シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 4, 5-シクロヘキサ

ジシクロヘキシルテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 5-トリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物、3, 5, 6-トリカルボキシノルボルナン-2-酢酸二無水物、2, 3, 4, 5-テトラヒドロフランテトラカルボン酸二無水物、1, 3, 3a, 4, 5, 9b-ヘキサヒドロ-5 (テトラヒドロ-2, 5-ジオキソ-3-フランニル)-ナフト [1, 2-c]-フラン-1, 3-ジオン、1, 3, 3a, 4, 5, 9b-ヘキサヒドロ-5-メチル-5 (テトラヒドロ-2, 5-ジオキソ-3-フランニル)-ナフト [1, 2-c]-フラン-1, 3-ジオン、1, 3, 3a, 4, 5, 9b-ヘキサヒドロ-5-エチル-5 (テトラヒドロ-2, 5-ジオキソ-3-フランニル)-ナフト [1, 2-c]-フラン-1, 3-ジオン、1, 3, 3a, 4, 5, 9b-ヘキサヒドロ-7-メチル-5 (テトラヒドロ-2, 5-ジオキソ-3-フランニル)-ナフト [1, 2-c]-フラン-1, 3-ジオン、1, 3, 3a, 4, 5, 9b-ヘキサヒドロ-7-エチル-5 (テトラヒドロ-2, 5-ジオキソ-3-フランニル)-ナフト [1, 2-c]-フラン-1, 3-ジオン、1, 3, 3a, 4, 5, 9b-ヘキサヒドロ-8-メチル-5 (テトラヒドロ-2, 5-ジオキソ-3-フランニル)-ナフト [1, 2-c]-フラン-1, 3-ジオン、1, 3, 3a, 4, 5, 9b-ヘキサヒドロ-8-エチル-5 (テトラヒドロ-2, 5-ジオキソ-3-フランニル)-ナフト [1, 2-c]-フラン

ー1, 3-ジオン、1, 3, 3a, 4, 5, 9b-ヘキサヒドロ-5, 8-ジメチル-5 (テトラヒドロ-2, 5-ジオキソ-3-フラニル) -ナフト [1, 2-c] -フラン-1, 3-ジオン、5-(2, 5-ジオキソテトラヒドロフラル) -3-メチル-3-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸二無水物、ビシクロ [2, 2, 2] -オクト-7-エン-2, 3, 5, 6-テトラカルボン酸二無水物、下記式 (1) および (2) で表される化合物などの脂肪族および脂環式テトラカルボン酸二無水物；

【0011】

【化3】



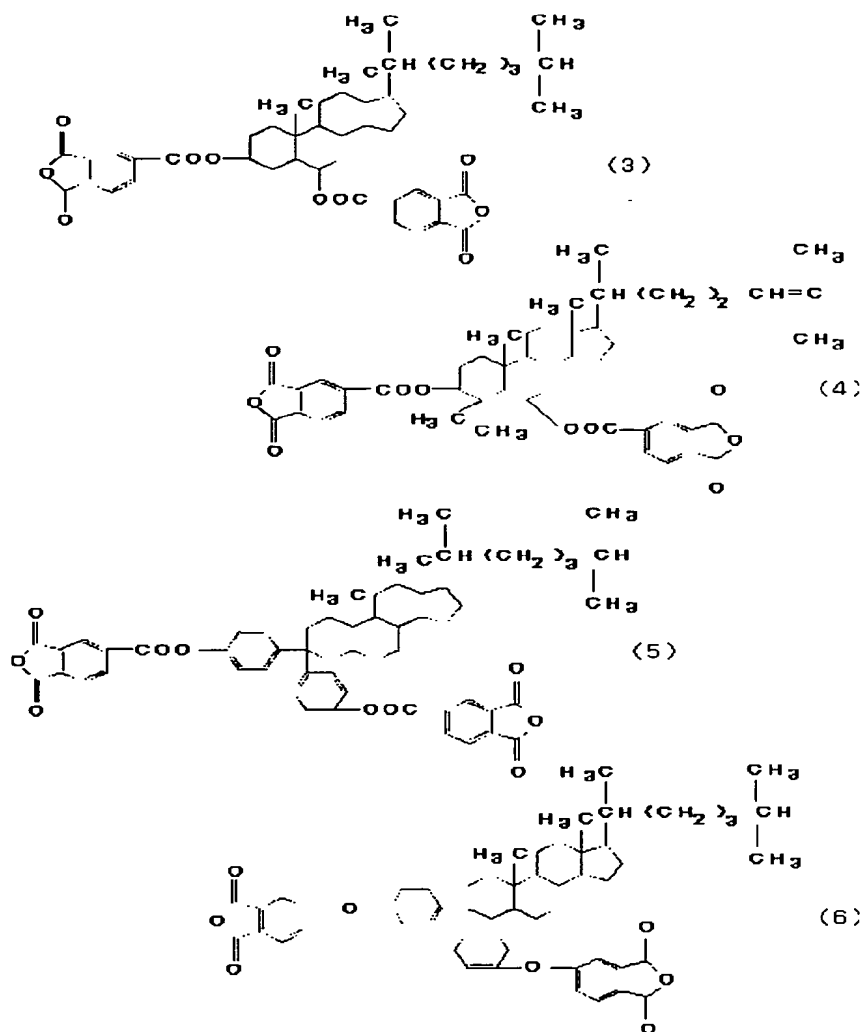
【0012】 (式中、 $R^1$  および  $R^3$  は、芳香環を有する2価の有機基を示し、 $R^2$  および  $R^4$  は、水素原子またはアルキル基を示し、複数存在する  $R^2$  および  $R^4$  は、それぞれ同一でも異なってもよい。)

【0013】ピロメリット酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、1, 4, 5, 8-ナフタレンテトラカルボン

酸二無水物、2, 3, 6, 7-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ジメチルジフェニルシランテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-テトラフェニルシランテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4-フランテトラカルボン酸二無水物、4, 4'-ビス (3, 4-ジカルボキシフェノキシ) ジフェニルスルフィド二無水物、4, 4'-ビス (3, 4-ジカルボキシフェノキシ) ジフェニルスルホン二無水物、4, 4'-ビス (3, 4-ジカルボキシフェノキシ) ジフェニルプロパン二無水物、3, 3', 4, 4'-パーフルオロイソプロピリデンジフタル酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、ビス (フタル酸) フェニルホスフィンオキサイド二無水物、p-フェニレン-ビス (トリフェニルフタル酸) 二無水物、m-フェニレン-ビス (トリフェニルフタル酸) 二無水物、ビス (トリフェニルエーテル) 二無水物、ビス (トリフェニルフタル酸) -4, 4'-ジフェニルメタン二無水物、エチレングリコール-ビス (アンヒドロトリメリテート)、プロピレングリコール-ビス (アンヒドロトリメリテート)、1, 4-ブタンジオール-ビス (アンヒドロトリメリテート)、1, 6-ヘキサンジオール-ビス (アンヒドロトリメリテート)、1, 8-オクタンジオール-ビス (アンヒドロトリメリテート)、2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパン-ビス (アンヒドロトリメリテート)、下記式 (3) ~ (6) で表される化合物などの芳香族テトラカルボン酸二無水物を挙げることができる。これらは1種単独でまたは2種以上組み合わせて用いられる。

【0014】

【化4】



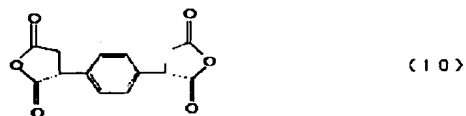
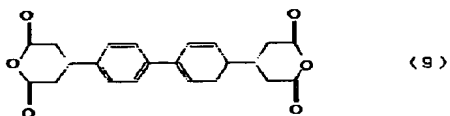
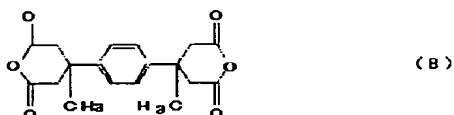
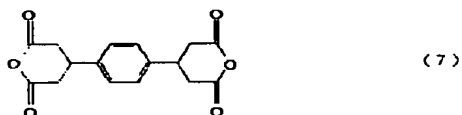
【0015】これらのうち、ブタンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、1, 3-ジメチル-1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4-シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 5-トリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物、5-(2, 5-ジオキソテトラヒドロフル) - 3-メチル-3-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸二無水物、1, 3, 3a, 4, 5, 9b-ヘキサヒドロ-5-(テトラヒドロ-2, 5-ジオキソ-3-フラニル) - ナフト [1, 2-c] フラン-1, 3-ジオン、1, 3, 3a, 4, 5, 9b-ヘキサヒドロ-8-メチル-5-(テトラヒドロ-2, 5-ジオキソ-3-フラニル) - ナフト [1, 2-c] フラン-1, 3-ジオン、1, 3, 3a, 4, 5, 9b-ヘキサヒドロ-5, 8-ジメチル-5-(テトラヒドロ-2, 5-ジオキソ-3-フラニル) - ナフト [1, 2-c] フラン-1, 3-ジオン、ビスクロ [2, 2, 2] - オクト-7-エン-

2, 3, 5, 6-テトラカルボン酸二無水物、ピロメリット酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、1, 4, 5, 8-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、上記式 (1) で表される化合物のうち下記式 (7) ~ (9) で表される化合物および上記式 (2) で表される化合物のうち下記式 (10) で表される化合物が、良好な液晶配向性を発現させることができる観点から好ましく、特に好ましいものとして、1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、1, 3-ジメチル-1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 5-トリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物、1, 3, 3a, 4, 5, 9b-ヘキサヒドロ-5-(テトラヒドロ-2, 5-ジオキソ-3-フラニル) - ナフト [1, 2-c] フラン-1, 3-ジオン、1, 3, 3a, 4, 5, 9b-ヘキサヒドロ-8-メチル-5-(テトラヒドロ-2, 5-ジオキソ-3-フラニル) -

ナフト[1,2-c]フラン-1,3-ジオン、ピロメリット酸二無水物および下記式(7)で表される化合物を挙げることができる。

【0016】

【化5】



【0017】＜化合物(II)＞化合物(II)はジアミン化合物であり、例えばp-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノジフェニルエタン、4,4'-ジアミノジフェニルスルフィド、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン、3,3'-ジメチル-4,4'-ジアミノビフェニル、4,4'-ジアミノベンズアニリド、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、1,5-ジアミノナフタレン、3,3'-ジメチル-4,4'-ジアミノビフェニル、5-アミノ-1-(4'-アミノフェニル)-1,3,3-トリメチルインダン、6-アミノ-1-(4'-アミノフェニル)-1,3,3-トリメチルインダン、3,4'-ジアミノジフェニルエーテル、3,3'-ジアミノベンゾフェノン、3,4'-ジアミノベンゾフェノン、4,4'-ジアミノベンゾフェノン、2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、2,2-ビス(4-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェ

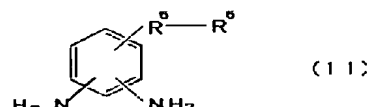
ニル]スルホン、1,4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1,3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1,3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、9,9-ビス(4-アミノフェニル)-10-ヒドロアントラセン、2,7-ジアミノフルオレン、9,9-ビス(4-アミノフェニル)フルオレン、4,4'-メチレンビス(2-クロロアニリン)、2,2',5,5'-テトラクロロ-4,4'-ジアミノビフェニル、2,2'-ジクロロ-4,4'-ジアミノ-5,5'-ジメトキシビフェニル、3,3'-ジメトキシ-4,4'-ジアミノビフェニル、1,4,4'-(p-フェニレンイソプロピリデン)ビスアニリン、4,4'-(m-フェニレンイソプロピリデン)ビスアニリン、2,2'-ビス[4-(4-アミノ-2-トリフルオロメチルフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、4,4'-ジアミノ-2,2'-ビス(トリフルオロメチル)ビフェニル、4,4'-ビス[(4-アミノ-2-トリフルオロメチル)フェノキシ]-オクタフルオロビフェニルなどの芳香族ジアミン；

【0018】1,1-メタキシリレンジアミン、1,3-プロパンジアミン、テトラメチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ヘプタメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、ノナメチレンジアミン、4,4'-ジアミノヘプタメチレンジアミン、1,4-ジアミノシクロヘキサン、イソホロンジアミン、テトラヒドロジシクロペンタジエニレンジアミン、ヘキサヒドロ-4,7-メタノインダニレンジメチレンジアミン、トリシクロ[6,2,1,02,7]-ウンデシレンジメチルジアミン、4,4'-メチレンビス(シクロヘキシルアミン)などの脂肪族および脂環式ジアミン；

【0019】下記式(11)で表されるモノ置換フェニレンジアミン類；下記式(12)で表されるジアミノオルガノシロキサン；

【0020】

【化6】

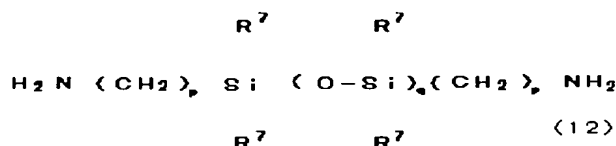


【0021】(式中、R<sup>5</sup>は、-O-、-COO-、-OCO-、-NHCO-、-CONH-および-CO-から選ばれる2価の有機基を示し、R<sup>6</sup>は、ステロイド骨格またはトリフルオロメチル基を有する1価の有機基を示す。)

【0022】

【化7】





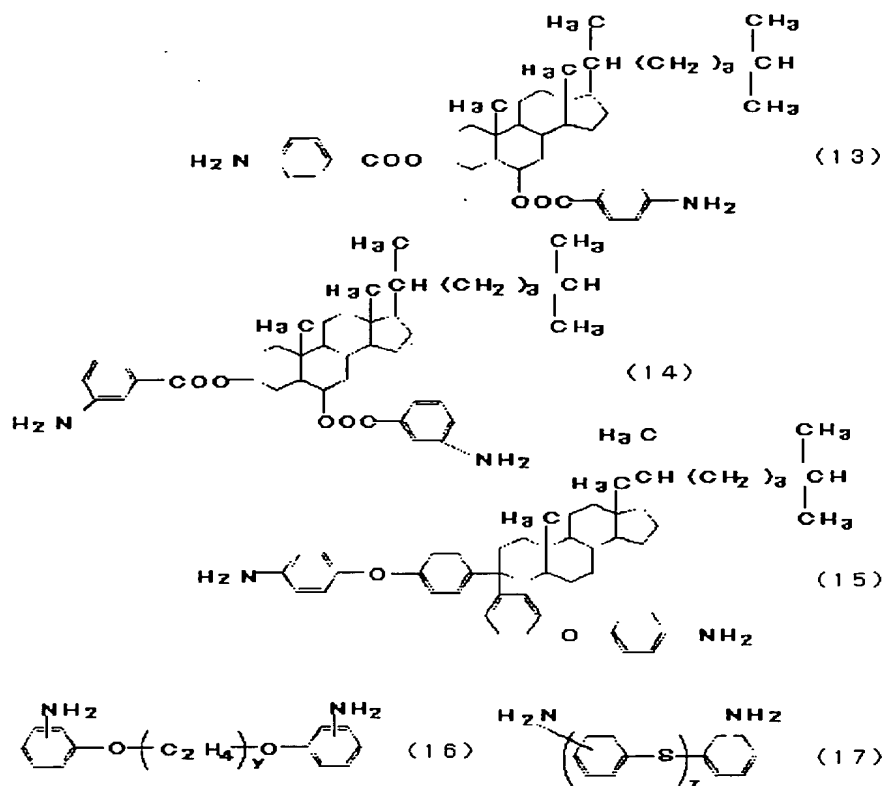
【0023】（式中、 $\text{R}^7$ は炭素数1～12の炭化水素基を示し、複数存在する $\text{R}^7$ は、それぞれ同一でも異なってもよく、 $p$ は1～3の整数であり、 $q$ は1～20の整数である。）

【0024】下記式（13）～（17）で表される化合物

などを挙げることができる。これらのジアミン化合物は、単独でまたは2種以上組み合わせて用いることができる。

【0025】

10 【化8】



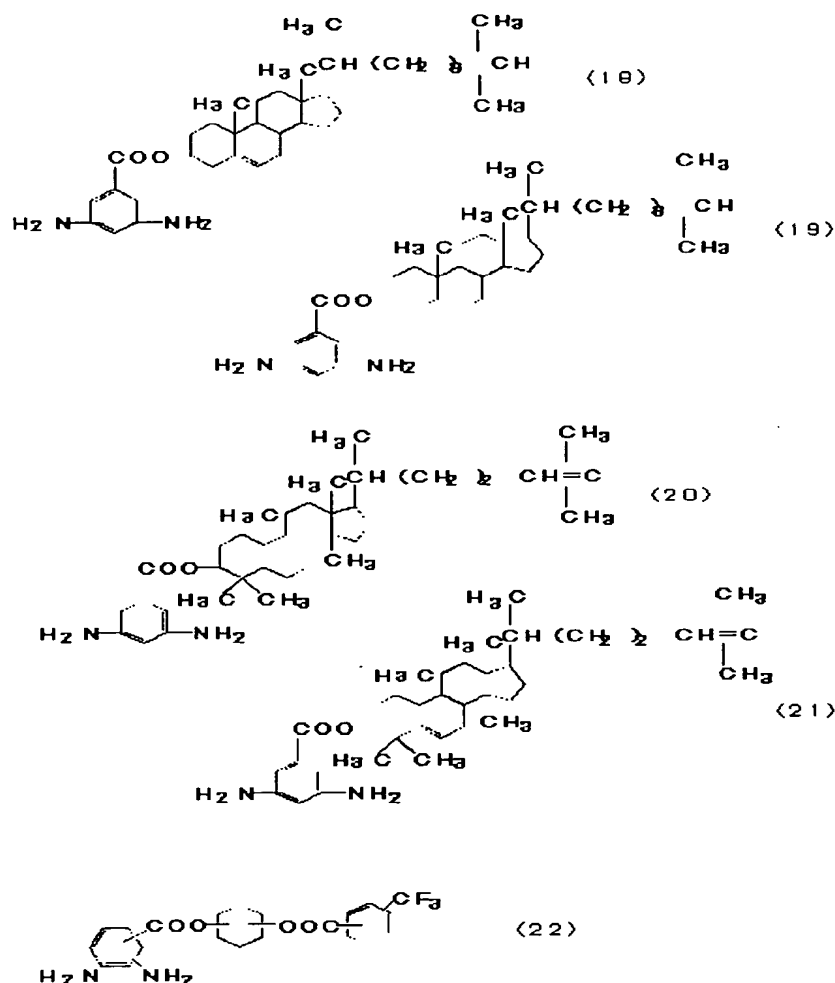
【0026】（式中、 $y$ は2～12の整数であり、 $z$ は1～5の整数である。）

【0027】これらのうち、 $p$ -フェニレンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノジフェニルスルフィド、1,5-ジアミノナフタレン、2,7-ジアミノフルオレン、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、9,9-ビス(4-アミノフェニル)フルオレン、2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、2,2-ビス(4-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、4,4'-( $p$ -フェニレンジイソブ

ロピリデン)ビスアニリン、4,4'-( $m$ -フェニレンジイソブロピリデン)ビスアニリン、1,4-シクロヘキサンジアミン、4,4'-メチレンビス(シクロヘキシルアミン)、1,4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、4,4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニル、上記式（13）～（17）で表される化合物、上記式（11）で表される化合物のうち下記式（18）～（22）で表される化合物が好ましい。これらのジアミンは市販品をそのまま使用しても、再還元して使用してもよい。

【0028】

【化9】



【0029】＜化合物（I）と化合物（II）の使用割合＞特定重合体（I）の合成反応に供される化合物（I）と化合物（II）との使用割合は、化合物（II）に含まれるアミノ基1当量に対して、化合物（I）に含まれる酸無水物基が0.2～2当量となる割合が好ましく、さらに好ましくは0.3～1.4当量となる割合である。化合物（I）に含まれる酸無水物基の割合が0.2当量未満の場合および2当量を超える場合のいずれにおいても、得られる重合体の分子量が小さくなりすぎ、液晶配向剤の塗布性が劣るものとなる場合がある。

【0030】＜特定重合体（I）の合成＞本発明における液晶配向剤を構成する特定重合体（I）は、化合物（I）と化合物（II）との反応により合成される。特定重合体（I）の合成反応は、有機溶媒中で、通常、0～150℃、好ましくは0～100℃の温度条件下で行われる。反応温度が0℃以下であると化合物の溶剤に対する溶解性が劣る場合があり、150℃を超えると得られる重合体の分子量が低下する場合がある。

【0031】特定重合体（I）の合成に用いられる有機

溶媒としては、化合物（I）、化合物（II）および反応で生成する特定重合体（I）を溶解し得るものであれば特に制限はなく、例えばγ-ブチロラクトン、N-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、テトラメチル尿素、ヘキサメチルホスホリルトリアミド、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノンなどの非プロトン系極性溶媒；m-クレゾール、キシレノール、フェノール、ハロゲン化フェノールなどのフェノール系溶媒を挙げることができる。有機溶媒の使用量（a）は、反応原料である化合物（I）と化合物（II）との総量（b）が反応溶液の全量（a+b）に対して0.1～30重量%になるような量であることが好ましい。

【0032】なお、上記有機溶媒には、特定重合体（I）の貧溶媒であるアルコール類、ケトン類、エステル類、エーテル類、ハロゲン化炭化水素類、炭化水素類などを、生成する特定重合体（I）が析出しない範囲で併用することができる。かかる貧溶媒の具体例として

は、例えばメチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、シクロヘキサノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、トリエチレングリコール、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、シュウ酸ジエチル、マロン酸ジエチル、ジエチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールメチルエーテル、プロピレングリコールエチルエーテル、プレピレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールジエチルエーテル、ジプロピレングリコールメチルエーテル、ジプロピレングリコールエチルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールエチルエーテルアセテート、4-ヒドロキシ-4-メチル-2-ペンタノン、2-ヒドロキシプロピオン酸エチル、乳酸エチル、乳酸メチル、乳酸ブチル、エトキシ酢酸エチル、ヒドロキシ酢酸エチル、2-ヒドロキシ-3-メチルブタン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、3-メチル-3-メトキシブタノール、3-エチル-3-メトキシブタノール、2-メチル-2-メトキシブタノール、2-エチル-2-メトキシブタノール、3-メチル-3-エトキシブタノール、3-エチル-3-エトキシブタノール、2-メチル-2-エトキシブタノール、2-エチル-2-エトキシブタノール、テトラヒドロフラン、ジクロロメタン、1,2-ジクロロエタン、1,4-ジクロロブタン、トリクロロエタン、クロルベンゼン、o-ジクロロベンゼン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ベンゼン、トルエン、キシレンなどを挙げるができる。これらは1種単独でまたは2種以上組み合わせる用いることができる。

【0033】以上の合成反応によって、特定重合体(I)を溶解してなる重合体溶液が得られる。そして、この重合体溶液を大量の貧溶媒中に注いで析出物を得、この析出物を減圧乾燥することにより特定重合体(I)を得ることができる。また、この特定重合体(I)を再び有機溶媒に溶解させ、次いで貧溶媒で析出する工程を1回または数回行うことにより、特定重合体(I)の精製を行うことができる。

【0034】＜特定重合体(II)＞本発明の液晶配向剤を構成する特定重合体(II)は、ポリアミック酸である

特定重合体(I)を脱水閉環して得られる構造を有するイミド化重合体である。特定重合体(II)は、下記方法(1)～(3)により調製することができ、通常、ポリイミドおよび/またはポリイソイミドである。

- 05 方法(1)：特定重合体(I)を加熱して脱水閉環する方法。この方法における反応温度は、通常、60～200℃とされ、好ましくは100～170℃とされる。反応温度が60℃未満ではイミド化反応が十分に進行せず、反応温度が200℃を超えると得られる特定重合体
- 10 (II)の分子量が小さくなることもある。  
方法(2)：特定重合体(I)を有機溶媒に溶解し、この溶液中に脱水剤およびイミド化触媒を添加し、必要に応じて加熱する方法。この方法において、脱水剤としては、例えば無水酢酸、無水プロピオン酸、無水トリフル
- 15 オロ酢酸などの酸無水物を用いることができる。脱水剤の使用量は、特定重合体(I)の繰り返し単位1モルに対して1.6～20モルとするのが好ましい。また、イミド化触媒としては、例えばピリジン、コリジン、ルチジン、トリエチルアミンなどの3級アミンを用いること
- 20 ができるが、これらに限定されるものではない。イミド化触媒の使用量は、使用する脱水剤1モルに対して0.5～10モルとするのが好ましい。なお、イミド化反応に用いられる有機溶媒としては、特定重合体(I)の合成に用いられるものとして例示した有機溶媒を挙げる
- 25 ことができる。そして、イミド化反応の反応温度は、通常、0～180℃、好ましくは60～150℃とされる。  
方法(3)：化合物(I)とジイソシアネート化合物とを混合し、縮合させる方法。この方法に使用されるジイ
- 30 ソシアネート化合物の具体例としては、ヘキサメチレンジイソシアネートなどの脂肪族ジイソシアネート化合物；シクロヘキサンジイソシアネートなどの脂環式ジイソシアネート化合物；ジフェニルメタン-4,4'-ジ
- 35 イソシアネート、ジフェニルエーテル-4,4'-ジイソシアネート、ジフェニルスルホン-4,4'-ジイソシアネート、ジフェニルスルフィド-4,4'-ジイソシアネート、1,2-ジフェニルエタン-p,p'-ジイソシアネート、2,2-ジフェニルプロパン-p,p'-ジイソシアネート、2,2-ジフェニル-1,1,1,3,
- 40 3,3-ヘキサフルオロプロパン-p,p'-ジイソシアネート、2,2-ジフェニルブタン-p,p'-ジイソシアネート、ジフェニルジクロロメタン-4,4'-ジイソシアネート、ジフェニルフルオロメタン-4,4'-ジイソシアネート、ベンゾフェノン-4,4'-ジイソ
- 45 シアネート、N-フェニル安息香酸アミド-4,4'-ジイソシアネートなどの芳香族ジイソシアネート化合物を挙げるができる、これらは単独でまたは2種以上組合せて用いることができる。なお、この方法には特に触媒は必要とされず、反応温度は、通常、50～200
- 50 ℃、好ましくは100～160℃である。このようにし

て得られる重合体溶液に対し、特定重合体 (I) の精製方法と同様の操作を行うことにより、特定重合体 (II) を精製することができる。

【0035】＜重合体の固有粘度＞以上のようにして得られる特定重合体 (I) および特定重合体 (II) の固有粘度 (30℃、N-メチル-2-ピロリドン中で測定。以下において同じ。) は、通常 0.05~1.0 dl/g、好ましくは 0.05~5.0 dl/g である。

【0036】＜末端修飾型の重合体＞本発明の液晶配向剤を構成する特定重合体 (I) および/または特定重合体 (II) は、末端修飾型の重合体であってもよい。この末端修飾型の重合体は、分子量が調節され、本発明の効果を損うことなく、液晶配向剤の塗布特性などを改善することができる。末端修飾型の重合体は、特定重合体 (I) を合成する際に、酸無水物、モノアミン化合物またはモノイソシアネート化合物を反応系に添加することにより合成することができる。

【0037】末端修飾型の重合体を得るため特定重合体 (I) を合成する際の反応系に添加される酸無水物としては、例えば無水マレイン酸、無水フタル酸、無水イタコン酸、n-デシルサクシニック酸無水物、n-ドデシルサクシニック酸無水物、n-テトラデシルサクシニック酸無水物、n-ヘキサデシルサクシニック酸無水物などを挙げることができる。また、反応系に添加されるモノアミンとしては、例えばアニリン、シクロヘキシルアミン、n-ブチルアミン、n-ペンチルアミン、n-ヘキシルアミン、n-ヘプチルアミン、n-オクチルアミン、n-ノニルアミン、n-デシルアミン、n-ウンデシルアミン、n-ドデシルアミン、n-トリデシルアミン、n-テトラデシルアミン、n-ペンタデシルアミン、n-ヘキサデシルアミン、n-ヘプタデシルアミン、n-オクタデシルアミン、n-エイコシルアミンなどを挙げることができる。また、モノイソシアネート化合物としては、例えばフェニルイソシアネート、ナフチルイソシアネートなどを挙げることができる。

【0038】＜液晶配向剤＞本発明の液晶配向剤は、代表的には、上記の特定重合体 (I) および/または特定重合体 (II) を、後述する第 1 の溶剤に溶解し、得られる溶液にさらに第 2 の溶剤を添加して溶液とすることによって調製される。しかし、この方法に限られるものではなく、例えば特定重合体を第 1 の溶剤と第 2 の溶剤との混合物中に溶解する方法、特定重合体を第 2 の溶剤に溶解して得られる溶液に第 1 の溶剤を添加する方法、特定重合体の一部を第 1 の溶剤に溶解して得られる溶液と、特定重合体の残部を第 2 の溶剤に溶解して得られる溶液とを混合する方法など、種々の方法を採用することができる。本発明の液晶配向剤は、ポリアミク酸および/またはイミド化重合体よりなる特定重合体を含有することにより、液晶配向膜を形成することができる。

【0039】＜特定重合体の濃度＞液晶配向剤を構成す

る特定重合体の溶液において、当該特定重合体の含有割合は、特定重合体、第 1 の溶剤および第 2 の溶剤の合計重量を基準にして、通常、1~10 重量%であり、3~8 重量%であることが好ましい。この割合が 1 重量%未満の場合には、形成される液晶配向膜の膜厚が過少となって薄膜にピンホールが形成される場合があり、一方、10 重量%を越える場合には、当該液晶配向剤溶液組成物の粘度が高すぎて膜厚均一性の高い薄膜を形成することが困難となる場合がある。

【0040】＜第 1 の溶剤＞第 1 の溶剤としては、N-アルキル-2-ピロリドン類、ラクトン類およびジアルキルイミダゾリジノン類のうち少なくとも 1 種が用いられる。N-アルキル-2-ピロリドン類としては、N-メチル-2-ピロリドン、N-エチル-2-ピロリドンなどが挙げられ、ラクトン類としては、γ-ブチロラクトンなどが挙げられ、ジアルキルイミダゾリジノン類としては、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノンなどが挙げられる。

【0041】その使用割合は、液晶配向剤において、特定重合体、第 1 の溶剤および第 2 の溶剤の合計重量を基準にして、通常、39~95 重量%であり、50~95 重量%であることが好ましい。この第 1 の溶剤の使用割合が 39 重量%未満では、特定重合体を十分溶解させることが困難な場合があり、一方、この割合が 95 重量%を越える場合には、相対的に第 2 の溶剤の使用割合が小さくなるため、膜厚均一性の高い薄膜を形成することが困難となる場合がある。

【0042】＜第 2 の溶剤＞第 2 の溶剤としては、上記式 (i) ~ (v) で表される溶剤よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種が用いられる。上記式 (i) で表される溶剤としては、例えば 2-ヒドロキシエチルアセテート、2-ヒドロキシプロピルアセテート、3-ヒドロキシプロピルアセテート、2-ヒドロキシブチルアセテート、3-ヒドロキシブチルアセテート、2-ヒドロキシエチルプロピオネート、2-ヒドロキシプロピルプロピオネート、3-ヒドロキシプロピルプロピオネート、2-ヒドロキシエチルラクテート、2-ヒドロキシプロピルラクテート、3-ヒドロキシプロピルラクテートなどを挙げることができる。上記式 (ii) で表される溶剤としては、例えば 2,4-ペンタンジオン、1-ヒドロキシ-2,4-ペンタンジオン、2,4-ヘキサンジオン、2,5-ヘキサンジオン、1-ヒドロキシ-2,4-ヘキサンジオン、2,4-ヘプタンジオン、2,5-ヘプタンジオン、2,6-ヘプタンジオン、3,5-ヘプタンジオン、2,4-オクタンジオン、2,5-オクタンジオン、2,6-オクタンジオン、2,7-オクタンジオン、3,5-オクタンジオンなどを挙げることができる。上記式 (iii) で表される溶剤としては、ビルビン酸メチル、ビルビン酸エチル、ビルビン酸プロピル、ビルビン

酸ブチル、ビルビン酸ヒドロキシメチル、ビルビン酸ヒドロキシエチル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、アセト酢酸プロピル、アセト酢酸ブチル、アセト酢酸ヒドロキシメチル、アセト酢酸ヒドロキシエチルなどを挙げる事ができる。上記式 (iv) で表される溶剤としては、テトラヒドロフルフリルアルコール、テトラヒドロ-3-フランメタノール、テトラヒドロ-2-フランエタノール、テトラヒドロ-3-フランエタノールなどを挙げる事ができる。上記式 (v) で表される溶剤としては、1, 3-ジオキソラン、1, 3-ジオキセパン、4-メチル-1, 3-ジオキソラン、4-エチル-1, 3-ジオキソラン、4-プロピル-1, 3-ジオキソラン、4-ブチル-1, 3-ジオキソラン、2-メチル-1, 3-ジオキソラン、2-エチル-1, 3-ジオキソラン、3-プロピル-1, 3-ジオキソラン、2, 4-ジメチル-1, 3-ジオキソラン、2-エチル-4-メチル-1, 3-ジオキソラン、2-プロピル-4-メチル-1, 3-ジオキソランなどを挙げる事ができる。

【0043】この第2の溶剤の使用割合は、液晶配向剤において、特定重合体、第1の溶剤および第2の溶剤を合計重量を基準にして、通常、4~60重量%であり、4~50重量%であることが好ましい。この割合が60重量%を越えると、相対的に第1の溶剤の使用割合が小さくなるため、特定重合体が十分に溶解されず、得られる溶液が析出物やゲル分が生じたものとなる場合があり、一方、この割合が4重量%未満では、膜厚均一性の高い薄膜を形成することが困難となる場合がある。

【0044】また、本発明の液晶配向剤は、第1の溶剤と第2の溶剤を含有するが、本発明の効果を損なわない範囲で他の溶剤を含有させることができる。この他の溶剤としては、例えば特定重合体 (I) の合成に用いることのできる貧溶媒を挙げる事ができる。他の溶剤の使用割合は、液晶配向剤において、通常30重量%以下、好ましくは20重量%以下である。

【0045】本発明の液晶配向剤は、基板表面との接着性を向上させる観点から、官能性シラン含有化合物をさらに含有することができる。このような官能性シラン含有化合物としては、例えば3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、2-アミノプロピルトリメトキシシラン、2-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、3-ウレイドプロピルトリメトキシシラン、3-ウレイドプロピルトリエトキシシラン、N-エトキシカルボニル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-エトキシカルボニル-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-トリエトキシシリルプロピルトリエチレントリアミン、N-トリメトキシシリルプロピルトリ

エチレントリアミン、10-トリメトキシシリル-1, 4, 7-トリアザデカン、10-トリエトキシシリル-1, 4, 7-トリアザデカン、9-トリメトキシシリル-3, 6-ジアザノニルアセテート、9-トリエトキシシリル-3, 6-ジアザノニルアセテート、N-ベンジル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-ベンジル-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-フェニル-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-ビス(オキシエチレン)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-ビス(オキシエチレン)-3-アミノプロピルトリエトキシシランなどを挙げる事ができる。

【0046】<液晶表示素子の製造>本発明の液晶表示素子は、例えば次の方法によって製造することができる。

(1) バターニングされた透明電極が設けられた基板の透明電極側に、液晶配向剤をロールコーター法、スピンナー法、印刷法などで塗布し、80~250℃、好ましくは120~200℃の温度で加熱して塗膜を形成させる。この塗膜の膜厚は、通常、0.001~1μm、好ましくは0.005~0.5μmである。上記基板としては、例えばフロートガラス、ソーダガラスなどのガラス；ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエーテルスルホン、ポリカーボネートなどのプラスチックフィルムからなる透明基板を用いることができる。

(2) 形成された塗膜には、配向処理が施される。この配向処理としては、例えばナイロン、レーヨンなどの合成繊維からなる布を巻き付けたロールで塗膜表面を一定方向に擦るラビング処理や、偏光紫外線を照射する方法、ラングミュア-プロジェクト法、一軸延伸法などで薄膜を得る方法などが挙げられる。この配向処理により、液晶分子の配向能が付与されて液晶配向膜が形成される。

(3) 上記のようにして液晶配向膜が形成された基板を2枚作製し、その2枚をそれぞれの液晶配向膜における配向方向が直交または逆平行となるよう間隙(セルギャップ)を介して対向させ、基板の周辺部をシール剤でシールし、液晶を充填し、充填孔を封止して液晶セルとする。この液晶セルの外表面に、偏光方向がそれぞれ基板の液晶配向膜のラビング方向と一致または直交するように偏光板を張り合わせる事により液晶表示素子とされる。

【0047】上記シール剤としては、例えば硬化剤およびスペーサーとしての酸化アルミニウム球を含有したエポキシ樹脂などを用いることができる。上記液晶としては、ネマティック型液晶、スメクティック型液晶などを挙げる事ができ、その中でもネマティック型液晶を形成させるものが好ましく、例えばシッフベース系液晶、

アゾキシ系液晶、ビフェニル系液晶、フェニルシクロヘキサン系液晶、エステル系液晶、ターフェニル系液晶、ビフェニルシクロヘキサン系液晶、ピリジン系液晶、ジオキサン系液晶、ビスシクロオクタン系液晶、キュバン系液晶などが用いられる。また、これらの液晶に、例えばコレステルクロライド、コレステリルノナエート、コレステリルカーボネートなどのコレステリック液晶や商品名C-15、CB-15（メルク・ジャパン社製）として販売されているようなカイラル剤などを添加して使用することもできる。さらに、p-デシロキシベンジリデン-p-アミノ-2-メチルブチルシンナメートなどの強誘電性液晶も使用することができる。

【0048】液晶セルの外表面に使用される偏光板としては、ポリビニルアルコールを延伸配向させながら、ヨウ素を吸収させたH膜と呼ばれる偏光膜を酢酸セルロース保護膜で挟んだ偏光板、またはH膜そのものからなる偏光板などを挙げることができる。

【0049】

【実施例】以下、本発明を実施例により、さらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に制限されるものではない。なお、以下の実施例および比較例により作製された各液晶表示素子について、■液晶表示素子の液晶配向性、■液晶表示素子の残留電圧、■液晶配向剤を用いて印刷した塗膜の均一性および■液晶配向剤の保存安定性について評価した。

【0050】〔液晶表示素子の配向性〕電圧をオン・オフさせた時の液晶セル中の異常ドメインの有無を偏光顕微鏡で観察し、異常ドメインのない場合を「良好」と判定した。

〔液晶表示素子の残留電圧〕液晶表示素子に、70℃の温度で電圧6Vを2時間印加し、印加を解除した後の液晶表示素子中の残留電圧を測定した。

〔液晶配向剤を用いて印刷した塗膜の均一性〕触針式膜厚計を用いて、塗膜の平均膜厚および最大膜厚と最小膜厚との差（バラツキ）を測定した。

〔液晶配向剤の保存安定性〕5℃の恒温槽中に液晶配向剤を4カ月間放置し、放置前と放置後の液晶配向剤の粘度をE型粘度計を用いて測定した。

【0051】合成例1

2, 3, 5-トリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物44.8g、p-フェニレンジアミン21.0gおよび3, 5-ジアミノ安息香酸コレステリル3.1gをN-メチル-2-ピロリドン620gに溶解させ、室温で6時間反応させた。次いで、反応混合物を大過剰のメタノールに注ぎ、反応生成物を沈澱させた。その後、メタノールで洗浄し、減圧下40℃で15時間乾燥させて、固有粘度1.21dl/gの特定重合体(Ia)66.0gを得た。

【0052】合成例2

合成例1で得られた特定重合体(Ia)30.0gを5

70gのγ-ブチロラクトンに溶解し、34.4gのピリジンと26.6gの無水酢酸を添加し、110℃で3時間イミド化反応を行った。次いで、反応生成液を合成例1と同様に沈澱させ、固有粘度1.30dl/gの特定重合体(IIa)27.0gを得た。

【0053】合成例3

合成例1において、p-フェニレンジアミンの代わりに4, 4'-ジアミノジフェニルメタン38.4gとした以外は、合成例1と同様にして特定重合体(Ib)を得、さらにこの特定重合体(Ib)を用いて合成例2と同様にしてイミド化反応を行い、固有粘度1.24dl/gの特定重合体(IIb)26.2gを得た。

【0054】合成例4

合成例1において、テトラカルボン酸二無水物をシクロブタンテトラカルボン酸二無水物39.2g、ジアミンを2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン82.1gとした以外は合成例1と同様にして、固有粘度1.46dl/gの特定重合体(Ic)115.5gを得た。

【0055】合成例5

合成例1において、テトラカルボン酸二無水物を1, 3, 3a, 4, 5, 9b-ヘキサヒドロ-5-(テトラヒドロ-2, 5-ジオキソ-3-フランリ)-ナフト[1, 2-c]フラン-1, 3-ジオン60.0gとした以外は合成例1と同様にして特定重合体(Id)を得、さらにこの特定重合体(Id)を用いて合成例2と同様にしてイミド化反応を行い、固有粘度1.16dl/gの特定重合体(IIId)26.2gを得た。

【0056】合成例6

合成例1において、テトラカルボン酸二無水物をピロメリット酸二無水物43.6gとした以外は合成例1と同様にして、固有粘度1.66dl/gの特定重合体(Ie)64.5gを得た。

【0057】実施例1

(1) 液晶配向剤の調製

合成例1で得られた特定重合体(Ia)5gをN-メチル-2-ピロリドン96gと2-ヒドロキシエチルアセテート24gに溶解させて、固形分濃度4.0重量%の溶液とし、この溶液を孔径1μmのフィルターで濾過し、液晶配向剤を調製した。この液晶配向剤において、特定重合体の含有割合は4.0重量%、第1の溶剤の含有割合は76.8重量%、および第2の溶剤の含有割合は19.2重量%である。この液晶配向剤を、ガラス基板の一面に設けられたITO膜からなる透明電極上に液晶配向膜塗布用印刷機を用いて塗布し、180℃で1時間乾燥することにより、薄膜を形成した。この薄膜の膜厚の状態は、平均膜厚が520Å、最大較差の値が13Åであった。

【0058】(2) 液晶配向膜の形成

形成された薄膜の表面に対し、レーヨン製の布を巻き付

けたロールを有するラビングマシンを用いてラビング処理を行うことにより、液晶分子の配向能を当該薄膜に付与して液晶配向膜を形成した。ここで、ラビング処理条件は、ロールの回転数500rpm、ステージの移動速度1cm/秒、毛足押し込み長さ0.4mmであった。

### 【0059】(3) 液晶表示素子の作製

上記のようにして液晶配向膜が形成された基板を2枚作製し、それぞれの基板の外縁部に、直径17 $\mu$ mの酸化アルミニウム球入りエポキシ樹脂接着剤をスクリーン印刷塗布した後、それぞれの液晶配向膜におけるラビング方向が直交するように2枚の基板を間隙を介して対向配置し、外縁部同士を当接させて圧着して接着剤を硬化させた。基板表面および外縁部の接着剤により区画されたセルギャップ内に、ネマティック型液晶(メルク・ジャパン社製、MLC-2001)を充填し、次いで、注入孔をエポキシ系接着剤で封止して液晶セルを構成した。次いで、液晶セルの外表面、すなわち、液晶セルを構成するそれぞれの基板の他面に、偏光方向が当該基板の一面に形成された液晶配向膜のラビング方向と一致するよう

【0060】以上のようにして作製された液晶表示素子について、液晶配向性を調べたところ、動作電圧をオン・オフさせた時に液晶表示素子中に異常ドメインは認められず、優れた配向性を有するものであることが認められた。液晶表示素子の残留電圧を測定したところ、0.20Vと小さい値であった。また、当該液晶配向剤について保存安定性を調べたところ、当初の粘度は42cP、5℃で4ヶ月放置後の粘度は42cPであり、優れた保存安定性を有することが認められた。これらの結果を表1に示す。

### 【0061】実施例2～20

表1に示す処方に従い、合成例2～6で得られた特定重合体(I)または特定重合体(II)を用い、実施例1と同様にして液晶配向剤溶液を調製した。次いで、このようにして得られた液晶配向剤溶液の各々を用い、実施例1と同様にして液晶表示素子を作製した。得られた液晶配向剤溶液の各々について、形成される薄膜の膜厚の状態、液晶表示素子の配向性および残留電圧および保存安定性について評価した。結果を表1に示す。

### 【0062】

【表1】

実施例	特定重合体 (wt%)	第1の溶剤 (wt%)	第2の溶剤 (wt%)	膜厚( $\mu$ m)		液晶配向性	残留電圧 (V)	配向剤粘度 (cP)	
				平均	最大格差			放置前	放置後
1	Ia 4.0	(i) 76.8	(a) 19.2	520	13	良好	0.20	42	42
2	IIa 4.0	(i) 76.8	(a) 19.2	508	10	良好	0.19	44	44
3	IIa 4.0	(i) 76.8	(a) 19.2	505	10	良好	0.19	43	43
4	IIa 4.0	(ii) 76.8	(a) 19.2	515	13	良好	0.19	44	44
5	IIa 4.0	(ii) 76.8	(a) 19.2	488	17	良好	0.25	41	41
6	IIa 7.9	(ii) 72.9	(a) 19.2	740	26	良好	0.26	96	96
7	IIa 9.8	(ii) 71.0	(a) 19.2	1090	45	良好	0.30	306	304
8	IIa 1.0	(ii) 79.8	(a) 19.2	245	6	良好	0.16	5	5
9	IIa 4.0	(ii) 76.8	(b) 19.2	510	14	良好	0.23	42	42
10	IIa 4.0	(ii) 76.8	(c) 19.2	510	13	良好	0.20	42	42
11	IIa 4.0	(ii) 76.8	(d) 19.2	515	14	良好	0.21	41	41
12	IIa 4.0	(ii) 76.8	(e) 19.2	500	16	良好	0.23	41	41
13	Ia 4.0	(ii) 76.8	(a) 19.2	495	12	良好	0.23	40	40
14	Ia 4.0	(ii) 91.0	(a) 5.0	500	30	良好	0.23	40	40
15	Ia 4.0	(ii) 41.0	(a) 55.0	510	23	良好	0.24	41	41
16	Ia 4.0	(ii) 51.0	(a) 45.0	500	8	良好	0.22	42	40
17	IIb 4.0	(ii) 76.8	(a) 19.2	460	13	良好	0.24	34	34
18	Ic 4.0	(ii) 76.8	(a) 19.2	530	15	良好	0.38	46	46
19	IIc 4.0	(ii) 76.8	(a) 19.2	488	14	良好	0.27	35	35
20	Ie 4.0	(ii) 76.8	(a) 19.2	535	13	良好	0.46	53	53

### 【0063】比較例1～2

表2に示す処方に従い、合成例2～6で得られた特定重

合体(I)または特定重合体(II)を用い、実施例1と同様にして液晶配向剤溶液を調製した。次いで、このよ

うにして得られた液晶配向剤溶液の各々を用い、実施例 1 と同様にして液晶表示素子を作製した。得られた液晶配向剤溶液の各々について、形成される薄膜の膜厚の状態、液晶表示素子の配向性および残留電圧および保存安

定性について評価した。結果を表 2 に示す。

【0064】

【表 2】

比較例	特定重合体 (wt%)	第 1 の 溶剤 (wt%)	第 2 の 溶剤 (wt%)	膜厚(Å)		液晶 配向性	残留 電圧 (V)	配向剤粘度 (cP)	
				平均	最大 格差			放置 前	放置 後
1	le 4.0	(i) 96.0	- 0	540	68	配向 不良	1.02	55	49
2	le 4.0	(i) 76.8	(f) 19.2	520	57	配向 不良	0.65	56	42

【0065】表 1 および表 2 において、「特定重合体」の欄、「第 1 の溶剤」の欄および「第 2 の溶剤」の欄におけるそれぞれの上段は用いたものの種類、下段はその割合を重量%で示す。また、表 1 および 2 において、第 1 の溶剤、第 2 の溶剤および比較例の溶剤の種類は次のとおりである。

#### 第 1 の溶剤

- (イ) N-メチル-2-ピロリドン
- (ロ) N-エチル-2-ピロリドン
- (ハ) γ-ブチロラクトン
- (ニ) 1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン

#### 第 2 の溶剤

- (a) 2-ヒドロキシエチルアセテート
- (b) 2,4-ペンタンジオン
- (c) ピルビン酸エチル
- (d) テトラヒドロフルフリルアルコール
- (e) 1,3-ジオキソラン

#### 比較例の溶剤

- (f) エチレングリコールモノブチルエーテル

【0066】

【発明の効果】本発明の液晶配向剤は、特定重合体、特定の第 1 の溶剤および特定の第 2 の溶剤が含有されてなるものであるため、膜厚均一性の高い薄膜を形成することができ、良好な液晶配向性と低残像特性を有する液

- 10 晶配向膜を形成することができ、しかも保温安定性に優れている。また、本発明の液晶配向剤から形成された液晶配向膜に、例えば特開平 6-222366 号公報や特開平 6-281937 号公報に示されているような紫外線を照射することによってプレチルト角を変化させるよ
- 15 うな処理、あるいは特開平 5-107544 号公報に示されているようにラビング処理を施した液晶配向膜表面にレジスト膜を部分的に形成して先のラビング処理と異なる方向にラビング処理を行った後にレジスト膜を除去して、液晶配向膜の配向能を変化させるような処理を行
- 20 うことによって、液晶表示素子の視界特性を改善することが可能である。本発明の液晶配向剤を用いて形成した液晶配向膜を有する液晶表示素子は、TN 型液晶表示素子に好適に使用できる以外に、使用する液晶を選択することにより、STN (Super Twisted Nematic) 型、S
- 25 H (Super Homeotropic) 型、IPS (In-Plane Switching) 型、OCB (Optically Compensated Birefringence) 型、強誘電性および反強誘電性の液晶表示素子などにも好適に使用することができる。さらに、本発明の液晶配向剤を用いて形成した液晶配向膜を有する液晶表示
- 30 素子は、種々の装置に有効に使用でき、例えば卓上計算機、腕時計、置時計、係数表示板、ワードプロセッサ、パーソナルコンピューター、液晶テレビなどの表示装置に用いられる。

フロントページの続き

(72)発明者 松木 安生

東京都中央区築地二丁目 11 番 24 号 日本合  
成ゴム株式会社内

40



출력 일자: 2003/10/30

발송번호 : 9-5-2003-042320415

발송일자 : 2003. 10. 29

제출기일 : 2003. 12. 29

수신 : 서울특별시 강남구 역삼동 823-1 동림빌

당 8층(특허법인 원전)

특허법인 원전[특허법인 원전

임석재] 귀하

135-784

## 특허청 의견제출통지서

출원인 명칭 가부시키가이샤 히타치세이사쿠쇼 (출원인코드: 519987107315)

주소 일본 도쿄도 치요다구 카다스루가다이 4쵸메 6반치

대리인 명칭 특허법인 원전

주소 서울특별시 강남구 역삼동 823-1 동림빌딩 8층(특허법인 원전)

지정된변리사 특허법인 원전 임석재

출원번호 10-2002-0008913

발명의 명칭 액정 표시장치

이 출원에 대한 심사결과 아래와 같은 거절이유가 있어 특허법 제63조의 규정에 의하여 이를 통지하오니 의견이 있거나 보정이 필요할 경우에는 상기 제출기일까지 의견서[특허법시행규칙 별지 제25호의2서식] 또는/및 보정서[특허법시행규칙 별지 제5호서식]를 제출하여 주시기 바랍니다. (상기 제출기일에 대하여 매회 1월 단위로 연장을 신청할 수 있으며, 이 신청에 대하여 별도의 기간연장 승인통지는 하지 않습니다.)

### [이유]

이 출원의 특허청구범위 제1-21항에 기재된 발명은 그 출원전에 이 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자가 아래에 지적한 것에 의하여 용이하게 발명할 수 있는 것이므로 특허법 제29조제2항의 규정에 의하여 특허를 받을 수 없습니다.

이 출원은 명세서 또는 도면 및 특허청구범위의 기재가 아래에 지적한 바와 같이 불비하여 특허법 제42조제3항 및 제4항의 규정에 의한 요건을 충족하지 못하므로 특허를 받을 수 없습니다.

이 출원은 특허청구범위의 기재가 아래에 지적한 바와 같이 불비하여 특허법 제42조제5항의 규정에 의한 요건을 충족하지 못하므로 특허를 받을 수 없습니다.

### [아래]

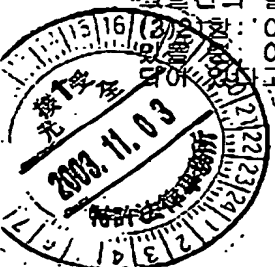
1. 본원 발명의 상세한 설명(page 16)dp'이와 같은 배향막(ORI)를 이용함으로써, AC 잔상이 8% 이하로 될과 동시에, 화소의 2분 점등 후의 이온성 잔상이 관찰되지 않는 효과를 나타내게 된다'라고 기재되어 있으나, 이 같은 효과가 단순히 배향막이 이온성 불순물을 포착하는 디아민 구조를 포함하는 재료를 사용함으로써 얻을 수 있는 효과인지 아니면, 다른 구성요소와의 결합을 통해 얻을 수 있는 것인지가 불분명하고, 또한 이같은 결과가 어떠한 배향막을 어떻게 했을 때 얻을 수 있는 효과인지도 명확히 기재되어 있지 않고, 당업자에게 자명한 사항도 아니므로 그 발명이 당업자가 용이하게 실시할 수 있을 정도로 그 발명의 구성 및 효과가 기재되어 있다고 볼 수 없습니다.(법제42조제3항)

2. 본원 청구범위 제11-12,21항에 다음과 같은 불분명한 표현이 있어 그 발명이 명확하게 기재되어 있다고 볼 수 없습니다.(법제42조제4항제2호)

(1)11항: 'AC 잔상이 8% 이하인 것을 특징으로 하는 액정표시장치'라고 기재되어 있으나, 단순히 발명의 효과만을 기재하고 있을 뿐이며, 이를 이루기 위한 구성요소 및 그들간의 결합관계가 불분명하여 그 발명이 명확하게 기재되어 있다고 볼 수 없습니다.

(2)12 항: '화소의 2분 점등 후의 이온성 잔상이 관찰되지 않는 것을 특징으로 하는 액정장치'라고 기재되어 있으나, 단순히 발명의 효과만을 기재하고 있을 뿐이며, 이를 이루기 위한 구성요소 및 그들간의 결합관계가 불분명하여 그 발명이 명확하게 기재되어 있다고 볼 수 없습니다.

(3)21항: '이온성 잔상강도가 3이하인 것'이라고 기재되어 있으나, 단순히 발명의 효과만을 기재하고 있을 뿐이며, 이를 이루기 위한 구성요소 및 그들간의 결합관계가 불분명하여 그 발명이 명확하게 기재되어 있다고 볼 수 없습니다.)



출력 일자: 2003/10/30

3. 본원 청구범위 제12, 15, 21항은 다중 항을 인용하는 종속항인데, 20이상의 항을 인용하는 종속항은 20이상의 항이 인용된 다른 종속항을 인용할 수 없는 특허청구범위 기재방법에 위배됩니다. (특허법 제42조 제5항, 특허법 시행령 제5조 제6항)

4. 본원 청구범위 제1-21항에 기재된 발명은 이온성 불순물을 포착하는 디아민 구조가 포함된 배향막이 형성된 액정표시장치에 관한 것이고, 등록특허공보 제1994-0004569호(1994.05.25 이하 인용발명1이라 함)에는 아온에 의한 잔상 문제를 해결하기 위하여 디아민 성분의 물질을 포함하는 배향막이 개시되어 있고, 공개특허공보 제1998-018594호(1998.06.05 이하 인용발명2라 함)에는 잔상문제 해결을 위해 디아민 구조 물질을 배향막에 포함시키는 것을 특징으로 하는 액정표시장치가 개시되어 있습니다. 잔상문제를 해결하기 위해 디아민 구조 물질을 배향막에 포함시키는 것이 상기 인용발명1, 2에 개시되어 있고, 디아민 구조식 및 액정재료 등이 상기 인용발명2에 개시되어 있습니다. 또한, AC전압, 액정의 비저항, 배향막의 두께, 절연막의 두께, 액정분자 등에 대한 수치한정 값 및 재료의 한정등이 기재되어 있으나, 명세서 및 도면에서 이들의 임계적의 및 재료의 한정에 대한 의의를 찾아볼 수 없이 단순히 이것으로 한정함으로써 효과가 발생한다는 식의 기재만 되어 있을 뿐입니다. 따라서 이 정도의 수치한정이나 재료변경등은 당업자의 의도에 따라 단순 수치변경, 재료의 변경할 수 있는 정도에 불과하다고 판단되며, 그로인한 기술적 구성의 곤란성이 없으므로 본원 청구범위 제1-21항에 기재된 발명은 당해 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자가 상기 인용발명1, 2에 의하여 용이하게 발명할 수 있는 것입니다. (법제29조 제2항)

## [첨 부]

첨부 1 등록특허공보 1994-0004569호(1994.05.25) 1부

첨부2 한국공개특허공보 1998-18594호(1998.06.05) 1부 끝.

2003. 10. 29

특허청

심사4국

영상기기심사담당관실

심사관 양재석



&lt;&lt;안내&gt;&gt;

문의사항이 있으시면 ☎ 042-491-5988 로 문의하시기 바랍니다.

특허청 직원 모두는 깨끗한 특허청정의 구현을 위하여 최선을 다하고 있습니다. 만일 업무처리과정에서 직원의 부조리행위가 있으면 신고하여 주시기 바랍니다.

▶ 홈페이지(www.kipo.go.kr)내 부조리신고센터

출력 일자: 2003/10/30

발송번호 : 9-5-2003-042320415

수신 : 서울특별시 강남구 역삼동 823-1 동림빌

발송일자 : 2003. 10. 29

당 8층(특허법인 원전)

제출기일 : 2003. 12. 29

특허법인 원전[특허법인 원전  
임석재] 귀하

135-784

## 특허청 의견제출통지서

출원인 명칭 가부시키가이샤 히타치세이사쿠쇼 (출원인코드: 519987107315)

주소 일본 도쿄도 치요다구 카다스루가다이 4쵸메 6반치

대리인 명칭 특허법인 원전

주소 서울특별시 강남구 역삼동 823-1 동림빌당 8층(특허법인 원전)

지정원변리사 특허법인 원전 임석재

출원번호 10-2002-0008913

발명의 명칭 액정 표시장치

이 출원에 대한 심사결과 아래와 같은 거절이유가 있어 특허법 제63조의 규정에 의하여 이출 통지 하오니 의견이 있거나 보정이 필요할 경우에는 상기 제출기일까지 의견서[특허법시행규칙 별지 제 25호의2서식] 또는/및 보정서[특허법시행규칙 별지 제5호서식]를 제출하여 주시기 바랍니다. (상기 제출기일에 대하여 매월 1일 단위로 연장을 신청할 수 있으며, 이 신청에 대하여 별도의 기간연장 승인통지는 하지 않습니다.)

### [이유]

이 출원의 특허청구범위 제1-21항에 기재된 발명은 그 출원전에 이 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자가 아래에 지적한 것에 의하여 용이하게 발명할 수 있는 것이므로 특허법 제29조제2항의 규정에 의하여 특허를 받을 수 없습니다.

이 출원은 명세서 또는 도면 및 특허청구범위의 기재가 아래에 지적한 바와 같이 준비하여 특허법 제42조제3항 및 제4항의 규정에 의한 요건을 충족하지 못하므로 특허를 받을 수 없습니다.

이 출원은 특허청구범위의 기재가 아래에 지적한 바와 같이 준비하여 특허법 제42조제5항의 규정에 의한 요건을 충족하지 못하므로 특허를 받을 수 없습니다.

### [아래]

1. 본원 발명의 상세한 설명(page 16)dp '이와 같은 배향막(ORI)을 이용함으로써, AC 잔상이 8% 이하로 줄고 동시에, 화소의 2분 정동 후의 이온성 잔상이 관찰되지 않는 효과를 나타내게 된다'라고 기재되어 있으나, 이 같은 효과가 단순히 배향막이 이온성 물순들을 포착하는 디아민 구조를 포함하는 재료를 사용함으로써 얻을 수 있는 효과인지 아니면, 다른 구성요소와의 결합을 통해 얻을 수 있는 것인지가 불분명하고, 또한 이같은 결과가 어떠한 배향막을 어떻게 했을 때 얻을 수 있는 효과인지도 명확히 기재되어 있지 않고, 당업자에게 자명한 사항도 아니므로 그 발명이 당업자가 용이하게 실시할 수 있을 정도로 그 발명의 구성 및 효과가 기재되어 있다고 볼 수 없습니다.(법제42조제3항)

2. 본원 청구범위 제11-12, 21항에 다음과 같은 불분명한 표현이 있어 그 발명이 명확하게 기재되어 있다고 볼 수 없습니다.(법제42조제4항제2호)

(1) 11항: 'AC 잔상이 8% 이하인 것을 특징으로 하는 액정표시장치'라고 기재되어 있으나, 단순히 발명의 효과를 기재하고 있을 뿐이며, 이를 이루기 위한 구성요소 및 그들간의 결합관계가 불분명하여 그 발명이 명확하게 기재되어 있다고 볼 수 없습니다.

(2) 12 항: '화소의 2분 정동 후의 이온성 잔상이 관찰되지 않는 것을 특징으로 하는 액정장치'라고 기재되어 있으나, 단순히 발명의 효과만을 기재하고 있을 뿐이며, 이를 이루기 위한 구성요소 및 그들간의 결합관계가 불분명하여 그 발명이 명확하게 기재되어 있다고 볼 수 없습니다.

(3) 21항: '이온성 잔상강도가 30이하인 것'이라고 기재되어 있으나, 단순히 발명의 효과만을 기재하고 있을 뿐이며, 이를 이루기 위한 구성요소 및 그들간의 결합관계가 불분명하여 그 발명이 명확하게 기재되어 있다고 볼 수 없습니다.)

